

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 101 01 432 A 1

⑤① Int. Cl. 7:
C 08 J 9/06

⑳ Aktenzeichen: 101 01 432.5
㉔ Anmeldetag: 13. 1. 2001
㉕ Offenlegungstag: 18. 7. 2002

DE 101 01 432 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Glück, Guiscard, Dr., 55129 Mainz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Kohlenstoffpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate
⑤⑦ Die Erfindung betrifft EPS-Partikel, die Graphit- oder
Ruß-Partikel sowie als Treibmittel 2 bis 6 Gew.-% Pentan
und 1 bis 10 Gew.-% Wasser enthalten.

DE 101 01 432 A 1

BEST AVAILABLE COPY

[0001] Die Erfindung betrifft eine körnig-förmige, Kohlenstoffpartikel enthaltende expandierte Styrolpolymerisate (EPS-Partikel) mit niedrigem Pentangehalt.

5 [0002] Polystyrolpartikelschaumstoffe sind seit langer Zeit bekannt und haben sich auf vielen Gebieten bewährt. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe erfolgt durch Aufschäumen von mit Treibmitteln imprägnierten EPS-Partikeln und das nachfolgende Verschweißen der so hergestellten Schaumpartikel zu Formkörpern. Ein wesentliches Einsatzgebiet ist die Wärmedämmung im Bauwesen.

10 [0003] Die zur Wärmedämmung eingesetzten Schaumstoffplatten aus EPS-Partikeln haben zumeist Dichten von mindestens 30 g/l, da bei diesen Dichten die Wärmeleitfähigkeit des Polystyrolpartikelschaums ein Minimum aufweist. Aus Gründen der Materialeinsparung ist es wünschenswert, Schaumstoffplatten mit geringeren Dichten, insbesondere ≤ 15 g/l, zur Wärmeisolation einzusetzen. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe ist technisch kein Problem. Schaumstoffplatten mit geringer Dichte weisen jedoch eine drastisch verschlechterte Wärmedämmfähigkeit auf, so daß sie die Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (DIN 18 164, Teil 1) nicht erfüllen.

15 [0004] Nun ist es bekannt, die Wärmeleitfähigkeit von Schaumstoffen durch Einbau von athermanen Materialien, wie Ruß, Metalloxiden, Metallpulver oder Farbstoffpigmenten, zu vermindern. Die Patentanmeldungen WO 98/51734, 98/51735, 99/16817 und EP-A 915 127 betreffen Graphitpartikel enthaltende EPS-Partikel und daraus hergestellte Schaumstoffe mit verminderter Wärmeleitfähigkeit.

20 [0005] Handelsübliche EPS-Partikel enthalten gewöhnlich als Treibmittel Pentan in Mengen von 6 bis 7 Gew.-%, dies ist auch in den Beispielen der genannten Druckschriften der Fall. Aus Umweltschutzgründen ist man jedoch bestrebt, den Gehalt an Kohlenwasserstoff-Treibmitteln möglichst weit zu erniedrigen. So lehrt die US-A 5,112,875, daß EPS-Partikel mit 2 bis 5,5 Gew.-% Kohlenwasserstoff-Treibmitteln hergestellt werden können, wenn das Polystyrol eine ganz spezielle Molekulargewichtsverteilung aufweist. Bevorzugt bei derartigen "Low-Pentane"-Produkten ist ein Pentangehalt von 3 bis 4 Gew.-%. Derartige EPS-Partikel haben jedoch den Nachteil geringer Expandierbarkeit, d. h., es gelingt nicht, in einem Expandierschritt Schüttdichten unterhalb von etwa 20 g/l zu erreichen. Hierzu müssen entweder teure Regler, z. B. dimeres α -Methylstyrol, oder Weichmacher, z. B. höhere Kohlenwasserstoffe zugesetzt werden, oder es müssen aufwendige Schäumtechniken, z. B. Vorschäumen unter Druck oder mehrmaliges Schäumen angewandt werden.

25 [0006] Die US-A 5,096,931 beschreibt EPS, welches als Treibmittel ein Gemisch aus Wasser und einem C₃- bis C₆-Kohlenwasserstoff sowie einem Superabsorber, insbesondere teilvernetzter Polyacrylsäure, enthält. Diese hat aber den Nachteil, daß sie bei der Suspensionspolymerisation aufgrund des niedrigen pH-Werts zu Störungen führt und außerdem zu Verzweigungen der Polystyrolkette Anlass gibt.

30 [0007] Die WO 99/48957 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Wasser als einzigem Treibmittel enthaltendem Polystyrol durch Polymerisation von Styrol in wässriger Suspension in Gegenwart von Ruß oder Graphit, die als Hilfsmittel für das Emulgieren von Wasser in feiner Verteilung in den suspendierten Styroltröpfchen wirken. Die entstandenen EPS-Partikel können aber nicht in üblichen Vorschäumapparaturen mit heißem Wasserdampf geschäumt werden.

35 [0008] Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, EPS-Partikel mit verhältnismäßig niedrigem Pentangehalt aber guter Expandierbarkeit bereitzustellen, die auf einfache Weise zu Schaumstoffen mit niedriger Wärmeleitfähigkeit verarbeitet werden können.

40 [0009] Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst ist bei Graphit- oder Ruß-Partikel enthaltendem EPS, das als Treibmittel neben 2 bis 6 Gew.-% Pentan noch 1 bis 10 Gew.-% Wasser enthält. Überraschenderweise neigt derartige, Graphit- oder Ruß-Partikel enthaltendes EPS im Gegensatz zu gewöhnlichem EPS, auch wenn es einen Innenwassergehalt von bis zu 4 Gew.-% aufweist, nicht zu Ausschwitzen von Wasser bei der Lagerung.

[0010] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen EPS-Partikel 2,5 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 3,0 bis 4,0 Gew.-% Pentan und mehr als 3 bis 8, insbesondere 3,5 bis 6 Gew.-% Wasser.

45 [0011] Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate enthalten als Polymermatrix insbesondere Homopolystyrol oder Styrolcopolymerisate mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polymeren, an ethylenisch ungesättigten Comonomeren, insbesondere Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril oder α -Methylstyrol. Auch Blends aus Polystyrol und anderen Polymeren, insbesondere mit Kautschuk und Polyphenylenether sind möglich.

50 [0012] Die Styrolpolymerisate können wegen der guten Expandierbarkeit der EPS-Partikel eine relativ hohe Viskositätszahl im Bereich von 75 bis 100 ml · g⁻¹ aufweisen, ohne daß Weichmacher zugesetzt werden müssen, die zu unerwünschten Emissionen führen können.

[0013] Die Styrolpolymerisate können die üblichen und bekannten Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Flammenschutzmittel, Keimbildner, UV-Stabilisatoren und Antioxidantien. Vorzugsweise enthalten die Styrolpolymerisate keine vernetzten oder verzweigten, Carboxygruppen tragenden Polymeren, wie Polyacrylsäure.

55 [0014] Geeignete Zusatzstoffe zur Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit sind Kohlenstoffpartikel, wie Ruß und Graphit. Geeignet sind alle üblichen Rußsorten, wobei Flammruß mit einer Partikelgröße von 80 bis 120 nm bevorzugt ist. Ruß wird vorzugsweise in Mengen von 2 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Besonders gut geeignet ist aber Graphit, wobei eine mittlere Partikelgröße von 0,5 bis 200 µm, vorzugsweise von 1 bis 25 µm, und insbesondere von 2 bis 20 µm, ein Schüttdichte von 100 bis 500 g/l und eine spezifische Oberfläche von 5 bis 20 m²/g bevorzugt sind. Es hat sich gezeigt, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der mittleren Partikelgröße des Graphits und der Menge an Wasser, das in die EPS-Partikel eingebracht wird. Bei einer mittleren Partikelgröße von 30 µm werden beispielsweise etwa 2% Wasser eingebracht, bei einer Partikelgröße von 10 µm sind es etwa 4% und bei einer Partikelgröße von 4 µm etwa 8%. Es kann Naturgraphit oder gemahlener synthetischer Graphit eingesetzt werden. Die Graphitpartikel sind im Styrolpolymerisat in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% enthalten.

65 [0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die expandierbaren Styrolpolymerisaten Flammenschutzmittel, insbesondere solche auf Basis organischer Bromverbindungen. Die organischen Bromverbindungen sollen einen Bromgehalt von ≥ 70 Gew.-% aufweisen. Insbesondere geeignet sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Bromverbindungen, wie Hexabromcyclododecan, Pentabrommonochlorcyclohexan, Pentabromphenylallyl-

lether.

[0016] Die Wirkung der bromhaltigen Flammenschutzmittel wird durch Zusatz von C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindungen erheblich verbessert. Beispiele geeigneter Flammschutzsynergisten sind Dicumylperoxid und Dicumylperoxid. Eine bevorzugte Kombination besteht aus 0,6 bis 5 Gew.-% organischer Bromverbindung und 0,1 bis 1,0 Gew.-% der C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung.

[0017] Die erfindungsgemäßen EPS-Partikel werden zweckmäßigerweise hergestellt durch übliche Suspensionspolymerisation von Styrol, gegebenenfalls zusammen mit bis zu 20% seines Gewichts an Comonomeren, in Gegenwart von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 8 Gew.-% Graphit- oder Ruß-Partikel und von 2,5 bis 8, vorzugsweise von 3 bis 5,5 Gew.-% Pentan, jeweils bezogen auf die Monomeren. Das Treibmittel kann dabei vor oder während der Suspensionspolymerisation zugesetzt werden.

[0018] Die Suspensionspolymerisation wird vorzugsweise – wie in WO 99/16817 beschrieben – in Gegenwart von zwei bei verschiedenen Temperaturen zerfallenden Peroxiden durchgeführt. Das bei der niedrigeren Temperatur zerfallende Peroxid A sollte eine Halbwertszeit von 1 Stunde bei 80°C bis 100°C, vorzugsweise von 85°C bis 95°C aufweisen; das bei der höheren Temperatur zerfallende Peroxid B sollte eine Halbwertszeit von 1 Stunde bei 110°C bis 140°C, vorzugsweise bei 120 bis 135°C aufweisen. Bevorzugt sind solche Peroxide A, die beim Zerfall Alkoxyradikale bilden. Beispielsweise genannt seien tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Butylperoxydiethylacetat sowie tert. Butylperoxyisobutanoat. Grundsätzlich ist auch die Polymerisation mit Dibenzoylperoxid möglich.

[0019] Als Peroxid B können alle üblichen, bei den genannten hohen Temperaturen zerfallenden Peroxide eingesetzt werden. Bevorzugt sind solche, die frei von Benzoylgruppen sind, wenn das erhaltene EPS benzolfrei sein soll. Bevorzugte Peroxide B sind daher Dicumylperoxid sowie aliphatische oder cycloaliphatische Perketale oder Monoperoxy-carbonate. Daneben kann z. B. auch Di-tert.-Amylperoxid eingesetzt werden.

[0020] Die Suspensionspolymerisation wird zweckmäßigerweise in zwei Temperaturstufen durchgeführt. Dabei wird zunächst die Suspension innerhalb von maximal 2 Stunden auf 90°C bis 100°C erhitzt, wobei das Peroxid A zerfällt und die Polymerisation einleitet. Danach läßt man die Reaktionstemperatur, vorzugsweise um 8 bis 17°C pro Stunde, ansteigen bis auf 120 bis 140°C und hält bei dieser Temperatur so lange bis der Restmonomergehalt auf weniger als 0,1% abgesunken ist. Bei dieser Temperatur zerfällt das Peroxid B. Mit dieser Verfahrensweise ist man in der Lage, EPS mit geringen Restmonomergehalten zu erzeugen.

[0021] Es hat sich gezeigt, daß es für die Stabilität der Suspension günstig ist, wenn bei Beginn der Suspensionspolymerisation eine Lösung von Polystyrol (bzw. einem entsprechenden Styrolcopolymerisat) in Styrol (bzw. der Mischung von Styrol mit Comonomeren) vorliegt. Bevorzugt geht man dabei von einer 0,5 bis 30, insbesondere 3 bis 20 Gew.-%igen Lösung von Polystyrol in Styrol aus. Man kann dabei frisches Polystyrol in Monomeren auflösen, zweckmäßigerweise setzt man aber sogenannte Randfraktionen ein, die bei der Auftrennung des bei der Herstellung von expandierbarem Polystyrol anfallenden Perlspektrums als zu große oder zu kleine Perlen ausgesiebt werden. In der Praxis haben derartige nicht verwertbare Randfraktionen Durchmesser von größer als 2,0 mm bzw. kleiner als 0,2 mm. Auch Polystyrol-Recyclat und Schaumpolystyrol-Recyclat können eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß man Styrol in Substanz bis zu einem Umsatz von 0,5 bis 70% vorpolymerisiert und das Vorpolymerisat zusammen mit den Ruß- bzw. Graphitpartikeln in der wässrigen Phase suspendiert und auspolymerisiert.

[0022] Bei der Suspensionspolymerisation entstehen perlformige, im wesentlichen runde Teilchen mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,2 bis 2 mm, in denen die Ruß- bzw. Graphitpartikel homogen verteilt sind. Sie werden auf übliche Weise gewaschen und von oberflächlich anhaftendem Wasser befreit.

[0023] Es hat sich gezeigt, daß EPS-Partikel mit dem erfindungsgemäßen Gehalt von 1 bis 10 Gew.-% Wasser dann erhalten werden, wenn man mindestens eine, möglichst mehrere der folgenden Maßnahmen anwendet:

- Bei der Polymerisation sollten nur geringe Scherkräfte wirken, d. h., es sollte bei geringem Leistungseintrag des Rührers verhältnismäßig langsam gerührt werden.
- Die Suspension sollte schnell, vorzugsweise innerhalb von 30 bis 120 min auf 90 bis 100°C aufgeheizt werden.
- Die Endtemperatur sollte verhältnismäßig hoch liegen, vorzugsweise oberhalb von 120°C, insbesondere oberhalb von 130°C.
- Die Trocknung sollte verhältnismäßig rasch vor sich gehen.

[0024] Bevorzugt werden die EPS-Partikel nach dem Waschen blitzgetrocknet, d. h. weniger als 1 sec lang einem Luftstrom von 50 bis 100°C ausgesetzt, um anhaftendes Oberflächenwasser zu entfernen. Falls der Innenwassergehalt über etwa 4 Gew.-% liegt, sollten die EPS-Partikel mit einer Oberflächen-Beschichtung versehen werden, die ein hohes Wasseraufnahmevermögen hat, z. B. mit Natriumpolyacrylat. Bei zu hohem Innenwassergehalt besteht die Gefahr, daß bei der Lagerung auf unerwünschte Weise Wasser ausschwitzt.

[0025] Bei längerer Lagerung, insbesondere an freier Atmosphäre, kann ein Teil des Pentans aus den EPS-Partikeln entweichen. Wesentlich ist, daß beim Schäumprozeß der Pentangehalt mindestens 2 Gew.-% beträgt.

[0026] Die EPS-Partikel können mit üblichen Beschichtungsmitteln, z. B. Metallstearaten, Glycerinestern und feinteiligen Silicaten beschichtet werden.

[0027] Die expandierbaren Styrolpolymerisate können zu Polystyrolschaumstoffen mit Dichten von 5 bis 35 g/l, bevorzugt von 8 bis 25 g/l und insbesondere von 10 bis 15 g/l, verarbeitet werden. Hierzu werden die expandierbaren Partikel vorgeschäumt. Dies geschieht zumeist durch Erwärmen der Partikel mit Wasserdampf in sogenannten Vorschäumern. Die so vorgeschäumten Partikel werden danach zu Formkörpern verschweißt. Hierzu werden die vorgeschäumten Partikel in nicht gasdicht schließende Formen gebracht und mit Wasserdampf beaufschlagt. Nach Abkühlen können die Formteile entnommen werden.

Beispiel 1

[0028] In 419 kg Styrol werden Polystyrol (PS 158 K der BASF) gelöst und 8,5 g feinstverformtes Graphit (mittlere Teilchengröße 30 µm) (Graphitwerk Kropfmühl AG, AP) homogen suspendiert unter Beimischung von 0,34 kg tert. Butylperoxy-2-ethylhexanoat, 2,1 kg Dicumylperoxid, sowie 2,9 kg Hexabromcyclododecan. Die organische Phase wird in 485 l vollentsalztes Wasser in einem druckfesten 1 m³ Rührkessel eingebracht. Die wäßrige Phase enthält 1,16 kg Natriumpyrophosphat und 2,15 kg Bittersalz. Das Reaktionsgemisch wird unter schwachem Rühren innerhalb von 75 min auf 95°C erhitzt. Anschließend wird innerhalb von 4 h auf 132°C erhitzt, wobei nach 2 h 5,8 kg Emulgator K 30/40 (Bayer AG) und nach circa 2,5 h 25 kg Pentan zugegeben werden. Schließlich wird bei einer Temperatur von 137°C auspolymerisiert. Die EPS-Partikel werden gewaschen und blitzgetrocknet. Die Viskositätszahl des Polystyrols betrug 83 ml · g⁻¹.

[0029] Eine Perlfraction von 1,6 bis 2,5 mm wurde ausgesiebt, deren Pentan- und Innenwassergehalt wurde bestimmt. Dann wurden die Partikel mit Wasserdampf 3 min lang geschäumt und die Schüttdichte gemessen. Die Schaumpartikel wurden schließlich in einem üblichen Formteilautomaten verschweißt, die Zeit bis zum Abbau des Drucks, der nach dem Dampfstoß zum Verschweißen der Partikel sich im Formteil gegen die Form aufbaut (Entformzeit) wurde gemessen.

Vergleichsbeispiel 2

[0030] Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei aber die EPS-Partikel 8 h lang mit 50°C heißer Luft getrocknet wurden.

Beispiel 3

[0031] Beispiels 1 wurde wiederholt, dabei aber Graphit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm eingesetzt und nur 17,5 kg Pentan zugesetzt.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse

Tabelle

Bsp.	Pentangehalt Gew. - %	Wassergehalt Gew. - %	Schüttdichte g/l	Entformzeit sec
1	4,5	1,86	16,1	57
2	4,5	0,19	21,3	87
3	3,5	4,50	18,9	51

Patentansprüche

1. Teilchenförmige, expandierbare Styrolpolymerisate (EPS-Partikel), die 0,1 bis 25 Gew.-% Graphit- oder Ruß-Partikel sowie ein flüchtiges Treibmittel enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Treibmittel ein Gemisch ist aus 2 bis 6 Gew.-% Pentan und 1 bis 10 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf die EPS-Partikel.
2. EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2,5 bis 5,0 Gew.-% Pentan und mehr als 3 bis 8 Gew.-% Wasser enthalten.
3. EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 8 Gew.-% Graphit mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 25 µm enthalten.
4. EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,6 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, einer organischen Bromverbindung mit einem Bromgehalt vor ≥ 70 Gew.-% als Flammenschutzmittel und 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, einer C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung als Flammenschutzsynergist enthalten.
5. Verfahren zur Herstellung der EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Styrol, gegebenenfalls zusammen mit bis zu 20% seines Gewichts an Comonomeren, in wäßriger Suspension in Gegenwart von 0,1 bis 25 Gew.-% Graphit- oder Ruß-Partikel und von 2,5 bis 8 Gew.-% Pentan, jeweils bezogen auf die Monomeren polymerisiert.
6. Verwendung der EPS-Partikel nach Anspruch 1 zur Herstellung von Schaumstoffen einer Dichte von 5 bis 35 g/l, die den Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (nach DIN 18 164, Teil 1) genügen.

BEST AVAILABLE COPY